

IN THE U.S. PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicant: OKAZAKI, Satoshi et al. Conf.:  
Appl. No.: New Group:  
Filed: October 7, 2003 Examiner:  
For: HALFTONE PHASE SHIFT MASK BLANK, AND  
METHOD OF MANUFACTURE

L E T T E R

Commissioner for Patents  
P.O. Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450

October 7, 2003

Sir:

Under the provisions of 35 U.S.C. § 119 and 37 C.F.R. § 1.55(a), the applicant(s) hereby claim(s) the right of priority based on the following application(s):

<u>Country</u>	<u>Application No.</u>	<u>Filed</u>
JAPAN	2002-294863	October 8, 2002

A certified copy of the above-noted application(s) is(are) attached hereto.

If necessary, the Commissioner is hereby authorized in this, concurrent, and future replies, to charge payment or credit any overpayment to Deposit Account No. 02-2448 for any additional fee required under 37 C.F.R. §§ 1.16 or 1.17; particularly, extension of time fees.

Respectfully submitted,

BIRCH, STEWART, KOLASCH & BIRCH, LLP

By Gerald M. Murphy, Jr.  
Gerald M. Murphy, Jr., #28,977

GMM/cqc  
0171-1026P

P.O. Box 747  
Falls Church, VA 22040-0747  
(703) 205-8000

Attachment(s)

日本国特許  
JAPAN PATENT OFFICE

BS103703-205-8000  
0171-1026P  
OKAZAKI et al.  
庁 Oct. 7, 2003  
1071

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日  
Date of Application:

2002年10月 8日

出願番号  
Application Number:

特願2002-294863

[ ST.10/C ]:

[ JP 2002-294863 ]

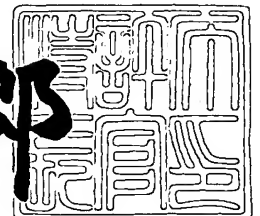
出願人  
Applicant(s):

信越化学工業株式会社

2003年 2月21日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3009618

【書類名】 特許願

【整理番号】 14442

【提出日】 平成14年10月 8日

【あて先】 特許庁長官 太田 信一郎 殿

【国際特許分類】 G03F 01/08

【発明者】

【住所又は居所】 新潟県中頸城郡頸城村大字西福島 2 8 - 1 信越化学工業株式会社 新機能材料技術研究所内

【氏名】 岡崎 智

【発明者】

【住所又は居所】 新潟県中頸城郡頸城村大字西福島 2 8 - 1 信越化学工業株式会社 新機能材料技術研究所内

【氏名】 石原 俊信

【特許出願人】

【識別番号】 000002060

【氏名又は名称】 信越化学工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100079304

【弁理士】

【氏名又は名称】 小島 隆司

【選任した代理人】

【識別番号】 100114513

【弁理士】

【氏名又は名称】 重松 沙織

【選任した代理人】

【識別番号】 100120721

【弁理士】

【氏名又は名称】 小林 克成

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 003207

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ハーフトーン位相シフトマスクブランク及びその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 透明基板上に、モリブデンと、タンタル、ジルコニウム、クロム及びタングステンから選ばれる 1 種以上の金属と、酸素、窒素及び炭素から選ばれる 1 種以上の元素とを含有する金属シリサイド化合物からなる位相シフター膜を有することを特徴とするハーフトーン位相シフトマスクブランク。

【請求項 2】 上記金属シリサイド化合物が、モリブデンと、タンタル、ジルコニウム、クロム及びタングステンから選ばれる 1 種以上の金属とを含有するシリサイド酸化物、シリサイド窒化物、シリサイド酸化窒化物、シリサイド酸化炭化物、シリサイド窒化炭化物又はシリサイド酸化窒化炭化物であることを特徴とする請求項 1 記載のハーフトーン位相シフトマスクブランク。

【請求項 3】 透明基板上に、第 1 のターゲットとしてモリブデンシリサイド、第 2 のターゲットとしてタンタルシリサイド、ジルコニウムシリサイド、クロムシリサイド及びタングステンシリサイドから選ばれる 1 種以上の金属シリサイドを用い、酸素、窒素及び炭素から選ばれる 1 種以上の元素を含む 1 種以上の反応性ガスの存在下で、上記第 1 のターゲット及び第 2 のターゲットに同時に電力を印加する反応性スパッタリングにより、金属シリサイド化合物からなる位相シフター膜を形成することを特徴とするハーフトーン位相シフトマスクブランクの製造方法。

【請求項 4】 上記透明基板の位相シフター膜を形成する面に対し、上記第 1 のターゲット及び第 2 のターゲットの透明基板と対向する面を、各々 30～60 度の角度に傾斜させると共に、透明基板を自転させながらスパッタリングすることを特徴とする請求項 3 記載のハーフトーン位相シフトマスクブランクの製造方法。

【請求項 5】 上記第 1 のターゲットであるモリブデンシリサイド中のモリブデンに対するケイ素の比が 4（モル比）以下、かつ上記第 2 のターゲットである金属シリサイド中の金属に対するケイ素の比が 18（モル比）以上であることを特徴とする請求項 3 又は 4 記載のハーフトーン位相シフトマスクブランクの製

造方法。

【請求項 6】 上記金属シリサイド化合物が、モリブデンと、タンタル、ジルコニウム、クロム及びタングステンから選ばれる金属とを含有するシリサイド酸化物、シリサイド窒化物、シリサイド酸化窒化物、シリサイド酸化炭化物、シリサイド窒化炭化物又はシリサイド酸化窒化炭化物であることを特徴とする請求項 3 乃至 5 のいずれか 1 項記載のハーフトーン位相シフトマスクブランクの製造方法。

【請求項 7】 ターゲットに電力を印加する電源が、DC 電源、パルス DC 電源又は RF 電源であることを特徴とする請求項 3 乃至 6 のいずれか 1 項記載のハーフトーン位相シフトマスクブランクの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、半導体集積回路、CCD（電荷結合素子）、LCD（液晶表示素子）用カラーフィルター又は磁気ヘッド等の微細加工に用いられるハーフトーン位相シフトマスクの製造に用いるハーフトーン位相シフトマスクブランク及びその製造方法に関する。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

従来、半導体の微細加工用に使用されるフォトマスクとして、Cr 膜を石英基板上に遮光膜として形成したバイナリーマスクと共に、MoSi の酸化物、窒化物、酸化窒化物等を位相シフター膜として石英基板上に形成したハーフトーン位相シフトマスクが代表的なマスクとして提案されている（例えば、下記特許文献 1 参照）。

【0 0 0 3】

【特許文献 1】

特開平 7 - 1 4 0 6 3 5 号公報

【0 0 0 4】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、MoSiの酸化物や窒化物等を位相シフター膜とするハーフトーン型の位相シフトマスクブランクには、一般に、MoSi系の位相シフター膜の耐薬品性、特に、アンモニア-過酸化水素水のようなアルカリ薬品に対する洗浄耐性が悪く、位相シフトマスクブランクから位相シフトマスクを製造する際や、マスク使用時の洗浄により、位相シフター膜の位相差や透過率が変化しやすいという問題がある。

#### 【0005】

また、Mo以外の金属シリサイド化合物とし、例えば、ZrSiの酸化物や窒化物を位相シフター膜とするハーフトーン型の位相シフトマスクブランクもあるが、これらの位相シフター膜は、耐薬品性、特にアンモニア-過酸化水素水のようなアルカリ薬品に対する洗浄耐性には優れているものの、膜の面内均一性が悪く、パターン形成時のエッチング、特にドライエッチング時の加工性に劣るという問題があり、加工性に優れると共に、耐薬品性にも優れたハーフトーン位相シフトマスクブランクは得られていなかった。

#### 【0006】

本発明は、上記問題点に鑑みなされたもので、加工性に優れると共に、耐薬品性、特にアルカリ薬品に対する耐性にも優れたハーフトーン位相シフトマスクブランク及びその製造方法を提供することを目的とする。

#### 【0007】

##### 【課題を解決するための手段及び発明の実施の形態】

本発明者は、上記課題を解決するため鋭意検討を重ねた結果、モリブデンと、タンタル、ジルコニウム、クロム及びタングステンから選ばれる1種以上の金属と、酸素、窒素及び炭素から選ばれる1種以上の元素とを含有する金属シリサイド化合物からなる位相シフター膜を有するハーフトーン位相シフトマスクブランクが、位相シフター膜の面内均一性が高くエッチング、特にドライエッチングの加工性に優れたものであると共に、薬品、特にアルカリ薬品による洗浄によっても透過率や位相差の変化が生じない耐薬品性に優れたハーフトーン位相シフトマスクブランクであることを見出し、このようなハーフトーン位相シフトマスクブランクが、透明基板上に、第1のターゲットとしてモリブデンシリサイド、第2の

ターゲットとしてタンタルシリサイド、ジルコニウムシリサイド、クロムシリサイド及びタングステンシリサイドから選ばれる 1 種以上の金属シリサイドをターゲットとして用い、酸素、窒素及び炭素から選ばれる 1 種以上の元素を含む 1 種以上の反応性ガスの存在下で、これらのターゲットに同時に電力を印加する反応性スパッタリングにより、金属シリサイド化合物からなる位相シフター膜を形成すること、特に、透明基板の位相シフター膜を形成する面に対し、ターゲットの透明基板と対向する面を、各々 30～60 度の角度に傾斜させると共に、透明基板を自転させながらスパッタリングすることにより製造できることを知見し、本発明をなすに至った。

【 0 0 0 8 】

即ち、本発明は、下記の位相シフトマスクブランク及びその製造方法を提供する。

請求項 1 :

透明基板上に、モリブデンと、タンタル、ジルコニウム、クロム及びタングステンから選ばれる 1 種以上の金属と、酸素、窒素及び炭素から選ばれる 1 種以上の元素とを含有する金属シリサイド化合物からなる位相シフター膜を有することを特徴とするハーフトーン位相シフトマスクブランク。

請求項 2 :

上記金属シリサイド化合物が、モリブデンと、タンタル、ジルコニウム、クロム及びタングステンから選ばれる 1 種以上の金属とを含有するシリサイド酸化物、シリサイド窒化物、シリサイド酸化窒化物、シリサイド酸化炭化物、シリサイド窒化炭化物又はシリサイド酸化窒化炭化物であることを特徴とする請求項 1 記載のハーフトーン位相シフトマスクブランク。

請求項 3 :

透明基板上に、第 1 のターゲットとしてモリブデンシリサイド、第 2 のターゲットとしてタンタルシリサイド、ジルコニウムシリサイド、クロムシリサイド及びタングステンシリサイドから選ばれる 1 種以上の金属シリサイドを用い、酸素、窒素及び炭素から選ばれる 1 種以上の元素を含む 1 種以上の反応性ガスの存在下で、上記第 1 のターゲット及び第 2 のターゲットに同時に電力を印加する反応



性スパッタリングにより、金属シリサイド化合物からなる位相シフター膜を形成することを特徴とするハーフトーン位相シフトマスクブランクの製造方法。

請求項 4 :

上記透明基板の位相シフター膜を形成する面に対し、上記第 1 のターゲット及び第 2 のターゲットの透明基板と対向する面を、各々 30°～60°の角度に傾斜させると共に、透明基板を自転させながらスパッタリングすることを特徴とする請求項 3 記載のハーフトーン位相シフトマスクブランクの製造方法。

請求項 5 :

上記第 1 のターゲットであるモリブデンシリサイド中のモリブデンに対するケイ素の比が 4 (モル比) 以下、かつ上記第 2 のターゲットである金属シリサイド中の金属に対するケイ素の比が 18 (モル比) 以上であることを特徴とする請求項 3 又は 4 記載のハーフトーン位相シフトマスクブランクの製造方法。

請求項 6 :

上記金属シリサイド化合物が、モリブデンと、タンタル、ジルコニウム、クロム及びタングステンから選ばれる金属とを含有するシリサイド酸化物、シリサイド窒化物、シリサイド酸化窒化物、シリサイド酸化炭化物、シリサイド窒化炭化物又はシリサイド酸化窒化炭化物であることを特徴とする請求項 3 乃至 5 のいずれか 1 項記載のハーフトーン位相シフトマスクブランクの製造方法。

請求項 7 :

ターゲットに電力を印加する電源が、DC 電源、パルス DC 電源又は RF 電源であることを特徴とする請求項 3 乃至 6 のいずれか 1 項記載のハーフトーン位相シフトマスクブランクの製造方法。

【0009】

以下、本発明について更に詳しく説明する。

本発明のハーフトーン位相シフトマスクブランクは、透明基板上に、第 1 の金属成分としてモリブデン、第 2 の金属成分としてタンタル、ジルコニウム、クロム及びタングステンから選ばれる 1 種以上の金属、更に酸素、窒素及び炭素から選ばれる 1 種以上の元素を含む金属シリサイド化合物からなる位相シフター膜を有するものである。

## 【 0 0 1 0 】

このような金属シリサイド化合物としては、例えば、 $\text{MoMSiO}$ （Mは上記第2の金属成分、即ち、Ta, Zr, Cr又はWから選ばれる1種以上の金属を示す、以下同じ。）、 $\text{MoMSiN}$ 、 $\text{MoMSiON}$ 、 $\text{MoMSiOC}$ 、 $\text{MoMSiNC}$ 又は $\text{MoMSiONC}$ で表される第1の金属成分としてモリブデン、第2の金属成分としてタンタル、ジルコニウム、クロム及びタングステンから選ばれる1種以上の金属を含有するシリサイド酸化物、シリサイド窒化物、シリサイド酸化窒化物、シリサイド酸化炭化物、シリサイド窒化炭化物又はシリサイド酸化窒化炭化物が好ましく挙げられるが、特に、モリブデントタンタルシリサイド酸化窒化物（ $\text{MoTaSiON}$ ）、モリブデンジルコニウムシリサイド酸化窒化物（ $\text{MoZrSiON}$ ）、モリブデンクロムシリサイド酸化窒化物（ $\text{MoCrSiON}$ ）、モリブデントタングステンシリサイド酸化窒化物（ $\text{MoWSiON}$ ）、モリブデントタンタルシリサイド酸化窒化炭化物（ $\text{MoTaSiONC}$ ）、モリブデンジルコニウムシリサイド酸化窒化炭化物（ $\text{MoZrSiONC}$ ）、モリブデンクロムシリサイド酸化窒化炭化物（ $\text{MoCrSiONC}$ ）又はモリブデントタングステンシリサイド酸化窒化炭化物（ $\text{MoWSiONC}$ ）が好ましい。

## 【 0 0 1 1 】

また、上記金属シリサイド化合物中の、第1の金属成分（モリブデン）と第2の金属成分（タンタル、ジルコニウム、クロム又はタングステン）との比は、第1の金属成分：第2の金属成分（2種以上含む場合はその総量）＝100：1～2：1（原子比）、特に20：1～4：1（原子比）であることが好ましい。第1の金属成分が第2の金属成分より多すぎると、位相シフター膜の耐薬品性が不十分となるおそれがあり、少なすぎると、位相シフター膜の面内均一性が悪くなってエッチング時の加工性が低下するおそれがある。

## 【 0 0 1 2 】

更に、上記金属シリサイド化合物中の第1及び第2の金属成分の含有量は、その合計として1～20原子%、特に3～15原子%であることが好ましく、ケイ素の含有量は、20～70原子%、特に30～60原子%であることが好ましい。

## 【0013】

一方、上記金属シリサイド化合物に含まれる酸素、窒素及び炭素の含有量は、特に制限されないが、これら成分のうち、特に、酸素及び窒素を含む場合、即ち、金属シリサイド酸化窒化物の場合は、酸素の含有量が3～30原子%、特に5～15原子%、窒素の含有量が10～60原子%、特に20～50原子%であることが好ましく、酸素、窒素及び炭素を含む場合、即ち、金属シリサイド酸化窒化炭化物の場合は、酸素の含有量が3～30原子%、特に5～15原子%、窒素の含有量が10～60原子%、特に20～60原子%、炭素の含有量が1～10原子%、特に1～5原子%であることが好ましい。

## 【0014】

なお、上記位相シフター膜の厚さは、ハーフトーン位相シフター膜使用時の露光波長や位相シフター膜の透過率や位相シフト量等によっても異なるが、通常500～1700Å（50～170nm）、特に600～1300Å（60～130nm）であることが好ましく、位相シフター膜の透過率は、3～30%、特に5～20%であることが好ましい。

## 【0015】

次に、本発明のハーフトーン位相シフトマスクの製造方法について説明する。

本発明のハーフトーン位相シフトマスクブランクの製造方法は、石英、CaF<sub>2</sub>等の露光光が透過する透明基板上に、第1のターゲットとしてモリブデンシリサイド、第2のターゲットとしてタンタルシリサイド、ジルコニウムシリサイド、クロムシリサイド及びタングステンシリサイドから選ばれる1種以上の金属シリサイドを用い、酸素、窒素及び炭素から選ばれる1種以上の元素を含む1種以上の反応性ガスの存在下で、上記第1及び第2のターゲットに同時に電力を印加する反応性スパッタリングにより、金属シリサイド化合物からなる位相シフター膜を形成するものである。

## 【0016】

このような2種以上の金属を含むシリサイド化合物の位相シフター膜を形成する方法としては、例えば、第1及び第2の金属を共に含むシリサイドターゲットを用いて形成することも考えられるが、加工性（面内均一性）が高い位相シフタ

一膜を形成するためには、均一性が高いシリサイドターゲットを用いなければならない。しかしながら、このように2種以上の金属を含む場合、ターゲットを均一性の高いものとするのは困難である。これに対して、本発明は、上記のような2種以上の金属を含むシリサイドターゲットを用いなくとも、金属が単一のシリサイドターゲットを2つ以上用いることにより加工性（面内均一性）が高い2種以上の金属を含むシリサイド化合物の位相シフター膜を形成することができるものである。

#### 【0017】

本発明の製造方法においては、第1のターゲットとしてモリブデンシリサイド、第2のターゲットとしてタンタルシリサイド、ジルコニウムシリサイド、クロムシリサイド及びタングステンシリサイドから選ばれる1種以上の金属シリサイドを用いる。

#### 【0018】

この場合、第1のターゲットであるモリブデンシリサイド中のモリブデンに対するケイ素の比は4（モル比）以下、好ましくは3（モル比）以下、特に好ましくは約2（モル比）であることが好ましく、かつ上記第2のターゲットである上記金属シリサイド中の金属、即ち、タンタル、ジルコニウム、クロム又はタングステンに対するケイ素の比は18（モル比）以上、好ましくは19（モル比）以上、特に好ましくは20（モル比）以上であることが好ましい。このように、第1のターゲットであるモリブデンシリサイド中のモリブデンに対するケイ素の比と、第2のターゲットである上記金属シリサイド中の金属に対するケイ素の比を上記範囲とすることにより、得られる金属シリサイド化合物中にモリブデンをタンタル、ジルコニウム、クロム又はタングステンに対して多く含有させることができ、これにより位相シフター膜の面内均一性及び耐薬品性を最適化することができる。

#### 【0019】

一方、本発明の製造方法においては、酸素、窒素及び炭素から選ばれる1種以上の元素を含む1種以上の反応性ガスを用いるが、これらの反応性ガスとしては、例えば、酸素ガス、窒素ガス、一酸化窒素ガス、二酸化窒素ガス、亜酸化窒素

ガス、一酸化炭素ガス、二酸化炭素ガスなどから選ばれるガスを用いることができ、これらのガスの1種又は2種以上を適宜選択して用いることにより、上記した2種の金属を含むシリサイド酸化物、シリサイド窒化物、シリサイド酸化窒化物、シリサイド酸化炭化物、シリサイド窒化炭化物又はシリサイド酸化窒化炭化物を形成することができる。なお、上記反応性ガスは、反応性ガス単独で用いても、ヘリウム、アルゴン等の不活性ガスと共に用いてもよい。

## 【 0 0 2 0 】

また、本発明の製造方法において、ターゲットに電力を印可する電源は、特に限定されず、スパッタリングの電源として公知のものを用いることができるが、DC電源、パルスDC電源又はRF電源により電力を印加することが好ましい。この場合、第1のターゲットと第2のターゲットの電源は同一であっても異なってもよいが、特に、第1のターゲットにDC電源、第2のターゲットにパルスDC電源を用いると、第2のターゲットのケイ素含有率が高い場合でも、チャージアップの影響や膜の欠陥の発生を抑えることができるため好ましい。

## 【 0 0 2 1 】

更に、本発明の製造方法においては、図1に示されるように、透明基板1の位相シフター膜2を形成する面に対し、第1のターゲット（モリブデンシリサイド）3及び第2のターゲット（タンタルシリサイド、ジルコニウムシリサイド、クロムシリサイド又はタングステンシリサイド）4の透明基板1と対向する面31、41を、各々30～60度の角度に傾斜させると共に、透明基板を、その位相シフター膜を形成する面を通る垂線を軸として自転させながらスパッタリングすることが好ましい。なお、図1中、5はカソード電極（基板回転台）、6はアノード電極、7はチャンバー、8は電源を表す。ターゲットをこのように斜めに配置（いわゆる斜入射）し、透明基板を自転させてスパッタリングすることにより、得られる金属シリサイド化合物の位相シフター膜の面内均一性、特に膜組成の面内均一性を向上させることができ、加工性に極めて優れたハーフトーン位相シフトマスクブランクを得ることができる。

## 【 0 0 2 2 】

なお、図1中では、第1ターゲット及び第2ターゲットを各々1つずつ用いる

場合を示したが、これに限定されるものではなく、第2ターゲットとして2種以上の金属シリサイドを用いる場合は、第2ターゲットが複数個配置され、また同一種のターゲットを複数個配置してもよい。なお、これらのターゲットは、基板の自転周方向に等間隔に配置することが好ましい。

#### 【0023】

また更に、上記位相シフター膜上には、遮光膜、更には遮光膜からの反射を低減させる反射防止膜を上記遮光膜上に形成することもできる。

#### 【0024】

この場合、遮光膜又は反射防止膜としてはクロム酸化窒化物 ( $\text{CrON}$ )、クロム酸化炭化物 ( $\text{CrOC}$ )、クロム酸化窒化炭化物 ( $\text{CrONC}$ ) 等のクロム系の膜又はこれらを積層したものをを用いることができる。

#### 【0025】

このようなCr系遮光膜又はCr系反射防止膜は、例えば、クロム単体又はクロムに酸素、窒素、炭素のいずれか又はこれらを組み合わせて添加したクロム化合物をターゲットとして用い、アルゴン、クリプトン等の不活性ガスに、必要に応じて酸素源、炭素源、窒素源となるガス、例えば、酸素ガス、窒素ガス、一酸化窒素ガス、二酸化窒素ガス、亜酸化窒素ガス、一酸化炭素ガス、二酸化炭素ガス又はメタン等の炭化水素ガスなどを添加したスパッタリングガスを用いた反応性スパッタリングにより成膜することができる。

#### 【0026】

#### 【実施例】

以下、実施例及び比較例を示し、本発明を具体的に説明するが、本発明は下記実施例に制限されるものではない。

#### 【0027】

#### 〔実施例1〕

図1に示されるような斜入射ダブルカソードスパッター装置を用い、予備加熱室にて予め120℃に加熱した6"の角形石英基板上に、第1ターゲットとしてMoSi (Mo:Si=1:2 8.5"φ×5mm 傾斜角40度)、第2ターゲットとしてZrSi (Zr:Si=1:20 8.5"φ×5mm 傾斜角

40度)を用い、スパッタガスとしてチャンバー内に、Arを50 s c c m、N<sub>2</sub>を10 s c c m、O<sub>2</sub>を2 s c c m流し、第1ターゲットには250 WのDC、第2ターゲットには200 WのパルスDCを同時に投入し、基板を20 r p mで自転させながら6分間プラズマスパッタリングすることにより、基板上に膜厚780 ÅのMoZrSiON膜を形成してハーフトーン位相シフトマスクブランクを得た。表1に得られたハーフトーン位相シフトマスクブランクの膜組成をESCAにより分析した結果を、表2に膜の特性を示す。

## 【0028】

更に、位相シフター膜の耐薬品性及び面内均一性を以下の方法で評価した。耐薬品性評価の結果を表3に、面内均一性評価の結果を表4に示す。

## 【0029】

耐薬品性

アンモニア水：過酸化水素水：純水＝1：1：40（体積比）の比率で混合した薬液（SC1（アンモニア過水）薬液）中に、得られたハーフトーン位相シフトマスクブランクを室温（25℃）で1時間浸漬し、浸漬前後の位相シフター膜の透過率及び位相差の変化量を評価する。

## 【0030】

面内均一性

得られたハーフトーン位相シフトマスクブランクの位相シフター膜の上に、EBレジストZEP-7000（日本ゼオン製）を3500 Åの厚さで塗布し、200℃でソフトベークした後、EB露光機ELS-3700（エリオニクス製）でパターンを描画し、AD10現像液（多摩化学製）で現像して幅0.50 μmのラインアンドスペース（L&S）レジストパターンを形成する。次に、このレジストパターンをマスクとして、ドライエッチャーRIE-10NR（SAMCO製）を用い、CF<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>ガスを用いたドライエッチングにより位相シフター膜のL&Sパターンを形成し、更にレジストパターンを除去してパターンサンプルとする。このパターンサンプルの基板中央部の120 mm角内の、10 mm角毎に区切った12×12、計144のエリヤ内で、夫々の位相シフター膜のL&Sパターンについて、CD寸法を測定し、平均値及びレンジ（ライン幅の最大値と

最小値との差)を求めて面内均一性を評価する。

#### 【0031】

##### [比較例1]

図1に示されるような斜入射ダブルカソードスパッター装置を用い、予備加熱室にて予め120℃に加熱した6”の角形石英基板上に、第1, 第2ターゲット共にMoSi (Mo:Si=1:8 8.5”φ×5mm 傾斜角40度)を用い、スパッタガスとしてチャンバー内に、Arを50sccm、N<sub>2</sub>を10sccm、O<sub>2</sub>を2sccm流し、第1, 第2ターゲット共に200WのDCを同時に投入し、基板を20rpmで自転させながら7分間プラズマスパッタリングすることにより、基板上に膜厚730ÅのMoSiON膜を形成してハーフトーン位相シフトマスクブランクを得た。表1に得られたハーフトーン位相シフトマスクブランクの膜組成をESCAにより分析した結果を、表2に膜の特性を示す。

#### 【0032】

更に、位相シフター膜の耐薬品性及び面内均一性を上記の方法で評価した。耐薬品性評価の結果を表3に、面内均一性評価の結果を表4に示す。

#### 【0033】

##### [比較例2]

図1に示されるような斜入射ダブルカソードスパッター装置を用い、予備加熱室にて予め120℃に加熱した6”の角形石英基板上に、第1, 第2ターゲット共にZrSi (Zr:Si=1:8 8.5”φ×5mm 傾斜角40度)を用い、スパッタガスとしてチャンバー内に、Arを50sccm、N<sub>2</sub>を10sccm、O<sub>2</sub>を3sccm流し、第1, 第2ターゲット共に220WのDCを同時に投入し、基板を20rpmで自転させながら8分間プラズマスパッタリングすることにより、基板上に膜厚830ÅのZrSiON膜を形成してハーフトーン位相シフトマスクブランクを得た。表1に得られたハーフトーン位相シフトマスクブランクの膜組成をESCAにより分析した結果を、表2に膜の特性を示す。

#### 【0034】

更に、位相シフター膜の耐薬品性及び面内均一性を上記の方法で評価した。耐薬品性評価の結果を表3に、面内均一性評価の結果を表4に示す。



## 【0035】

## 〔実施例2〕

図1に示されるような斜入射ダブルカソードスパッター装置を用い、予備加熱室にて予め100℃に加熱した6”の角形石英基板上に、第1ターゲットとしてMoSi (Mo:Si=1:2 8.5”φ×5mm 傾斜角40度)、第2ターゲットとしてTaSi (Ta:Si=1:2 2 8.5”φ×5mm 傾斜角40度)を用い、スパッタガスとしてチャンバー内に、Arを50sccm、N<sub>2</sub>を10sccm、O<sub>2</sub>を1.5sccm流し、第1ターゲットには250WのDC、第2ターゲットには220WのパルスDCを同時に投入し、基板を20rpmで自転させながら7分間プラズマスパッタリングすることにより、基板上に膜厚750ÅのMoTaSiON膜を形成してハーフトーン位相シフトマスクブランクを得た。表1に得られたハーフトーン位相シフトマスクブランクの膜組成をESCAにより分析した結果を、表2に膜の特性を示す。

## 【0036】

更に、位相シフター膜の耐薬品性及び面内均一性を上記の方法で評価した。耐薬品性評価の結果を表3に、面内均一性評価の結果を表4に示す。

## 【0037】

## 〔実施例3〕

図1に示されるような斜入射ダブルカソードスパッター装置を用い、予備加熱室にて予め100℃に加熱した6”の角形石英基板上に、第1ターゲットとしてMoSi (Mo:Si=1:2 8.5”φ×5mm 傾斜角40度)、第2ターゲットとしてCrSi (Cr:Si=1:1 9 8.5”φ×5mm 傾斜角40度)を用い、スパッタガスとしてチャンバー内に、Arを50sccm、N<sub>2</sub>を10sccm、O<sub>2</sub>を3sccm流し、第1ターゲットには250WのDC、第2ターゲットには220WのパルスDCを同時に投入し、基板を20rpmで自転させながら7分間プラズマスパッタリングすることにより、基板上に膜厚880ÅのMoCrSiON膜を形成してハーフトーン位相シフトマスクブランクを得た。表1に得られたハーフトーン位相シフトマスクブランクの膜組成をESCAにより分析した結果を、表2に膜の特性を示す。

## 【 0 0 3 8 】

更に、位相シフター膜の耐薬品性及び面内均一性を上記の方法で評価した。耐薬品性評価の結果を表 3 に、面内均一性評価の結果を表 4 に示す。

## 【 0 0 3 9 】

## 〔実施例 4〕

図 1 に示されるような斜入射ダブルカソードスパッター装置を用い、予備加熱室にて予め 1 0 0 ℃ に加熱した 6 ” の角形石英基板上に、第 1 ターゲットとして Mo Si (Mo : Si = 1 : 2 8. 5 ”  $\phi$  × 5 mm 傾斜角 4 0 度)、第 2 ターゲットとして W Si (W : Si = 1 : 2 0 8. 5 ”  $\phi$  × 5 mm 傾斜角 4 0 度) を用い、スパッタガスとしてチャンバー内に、Ar を 5 0 s c c m、N<sub>2</sub> を 1 0 s c c m、O<sub>2</sub> を 2 s c c m 流し、第 1 ターゲットには 2 5 0 W の DC、第 2 ターゲットには 2 2 0 W のパルス DC を同時に投入し、基板を 2 0 r p m で自転させながら 6 分間プラズマスパッタリングすることにより、基板上に膜厚 8 1 0 Å の Mo W Si O N 膜を形成してハーフトーン位相シフトマスクブランクを得た。表 1 に得られたハーフトーン位相シフトマスクブランクの膜組成を E S C A により分析した結果を、表 2 に膜の特性を示す。

## 【 0 0 4 0 】

更に、位相シフター膜の耐薬品性及び面内均一性を上記の方法で評価した。耐薬品性評価の結果を表 3 に、面内均一性評価の結果を表 4 に示す。

## 【 0 0 4 1 】

【表 1】

	組成(at%)							
	Mo	Zr	Ta	Cr	W	Si	O	N
実施例1	4.3	0.6	—	—	—	48.2	7.8	32.6
比較例1	5.5	—	—	—	—	43.0	8.6	35.8
比較例2	—	5.2	—	—	—	40.1	12.6	32.4
実施例2	4.0	—	1.2	—	—	44.0	6.8	38.3
実施例3	3.8	—	—	0.6	—	41.0	12.6	32.3
実施例4	4.8	—	—	—	0.6	52.0	7.2	29.5

## 【 0 0 4 2 】

【表 2】

	透過率※ [%]	位相差※ [度]	屈折率※	膜厚 [Å]
実施例1	6.20	176.2	2.19	780
比較例1	6.10	172.5	2.21	730
比較例2	5.81	168.5	2.02	830
実施例2	5.54	182.0	2.31	750
実施例3	6.52	178.3	2.07	880
実施例4	5.34	185.7	2.26	810

※測定波長193nm

【 0 0 4 3 】

【表 3】

	浸漬前		浸漬後		変化量	
	透過率※ [%]	位相差※ [度]	透過率※ [%]	位相差※ [度]	透過率※ [%]	位相差※ [度]
実施例1	6.20	176.2	6.20	176.0	<1	<1
比較例1	6.10	172.5	7.53	160.8	>1	>1
比較例2	5.81	168.5	5.83	168.3	<1	<1
実施例2	5.54	182.0	5.56	182.0	<1	<1
実施例3	6.52	178.3	6.55	177.8	<1	<1
実施例4	5.34	185.7	5.38	184.9	<1	<1

※測定波長193nm

【 0 0 4 4 】

【表 4】

	ライン幅[nm]	
	平均値	レンジ
実施例1	488	21
比較例1	483	34
比較例2	432	112
実施例2	466	32
実施例3	482	42
実施例4	455	55

【 0 0 4 5 】

上記結果によれば、本発明のハーフトーン位相シフトマスクブランクは、耐薬品性に優れ、かつ面内均一性も高く加工性に優れたものであるのに対し、比較例の位相シフター膜は、耐薬品性、加工性のいずれかに劣るものであることがわか

る。

【 0 0 4 6 】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明によれば、加工性に優れ、かつ耐薬品性、特に耐アルカリ薬品性に優れた、高品質なハーフトーン位相シフトマスクブランクを提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

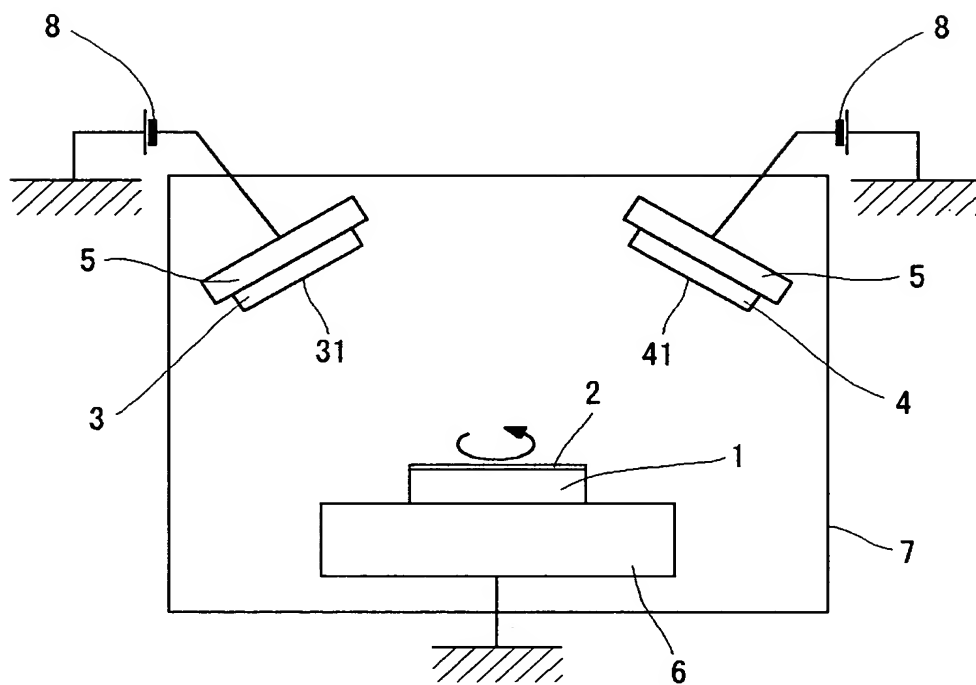
本発明の一実施例に係るハーフトーン位相シフトマスクブランクの製造方法を適用したスパッタリング装置の概略図である。

【符号の説明】

- 1 透明基板
- 2 位相シフター膜
- 3 第 1 のターゲット
- 4 第 2 のターゲット
- 5 カソード電極（基板回転台）
- 6 アノード電極
- 7 チャンバー
- 8 電源

【書類名】 図面

【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【解決手段】 透明基板上に、モリブデンと、タンタル、ジルコニウム、クロム及びタングステンから選ばれる 1 種以上の金属と、酸素、窒素及び炭素から選ばれる 1 種以上の元素とを含有する金属シリサイド化合物からなる位相シフター膜を有することを特徴とするハーフトーン位相シフトマスクブランク。

【効果】 本発明によれば、加工性に優れ、かつ耐薬品性、特に耐アルカリ薬品性に優れた、高品質なハーフトーン位相シフトマスクブランクを提供することができる。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [ 0 0 0 0 0 2 0 6 0 ]

1. 変更年月日 1 9 9 0 年 8 月 2 2 日  
[変更理由] 新規登録  
住 所 東京都千代田区大手町二丁目 6 番 1 号  
氏 名 信越化学工業株式会社